

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



534 197

(43) Date de la publication internationale  
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/044114 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C11D 3/37,  
1/62, 3/00

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003183

(22) Date de dépôt internationale :  
27 octobre 2003 (27.10.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/13950 7 novembre 2002 (07.11.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 Boulogne-Billancourt Cédex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HARRI-  
SON, Ian [GB/FR]; 69 avenue Georges Berteaux, F-78300  
POISSY (FR). DESTARAC, Mathias [FR/FR]; 64 boule-  
vard du Port-Royal, F-75005 PARIS (FR). GEFFROY, Cé-  
dric [FR/FR]; Résidence de la Porte de Paris, 1 impasse de  
la Petite Villette, F-86000 POITIERS (FR).

(74) Mandataires : FABRE, Madeleine-France etc.; RHO-  
DIA SERVICES, 40 rue de la Haie-Coq, F-93306  
AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: ANTI-CREASING COMPOSITION COMPRISING A COPOLYMER HAVING A CONTROLLED ARCHITECTURE,  
FOR ITEMS CONSISTING OF TEXTILE FIBRES

(54) Titre : COMPOSITION D'ANTIFROISSAGE COMPRENANT UN COPOLYMÈRE A ARCHITECTURE CONTRÔLÉE,  
POUR ARTICLES EN FIBRES TEXTILES

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous or hydroalcoholic anti-creasing formulation comprising a cationic surfactant, for treating textile items in an aqueous or hydroalcoholic medium after washing. Said formulation also comprises a soluble or dispersible copolymer which has a controlled architecture (C), is compatible with the surfactant (TAC) at the pH of the formulation and at the pH of use of the formulation, and comprises at least one non-ionic hydrophobic organic polymer block B, and at least one ionic or ionisable organic polymer block A, said copolymer (C) providing the items with anti-creasing and/or easy-to-iron properties.

(57) Abrégé : Formulation d'antifroissage aqueuse ou hydroalcoolique comprenant un agent tensioactif cationique (TAC), pour le traitement après lavage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des articles textiles, ladite formulation comprenant en outre un copolymère à architecture contrôlée (C) soluble ou dispersable, compatible avec l'agent tensioactif (TAC) au pH de la formulation et au pH d'utilisation de la formulation, et comprenant au moins un bloc polymère organique hydrophobe B non-ionique et au moins un bloc polymère organique A ionique ou ionisable, le copolymère (C) permettant d'apporter aux articles des propriétés d'anti-froissage et/ou de facilité de repassage.



WO 2004/044114 A1

## **COMPOSITION D'ANTIFROISSAGE COMPRENANT UN COPOLYMERE A ARCHITECTURE CONTROLEE, POUR ARTICLES EN FIBRES TEXTILES**

5           La présente invention a pour objet une formulation d'antifroissage aqueuse ou hydroalcoolique pour le traitement après lavage (pour le rinçage ou le repassage) des articles en fibres textiles (le linge en particulier), comprenant au moins un agent tensioactif cationique et un copolymère organique à architecture contrôlée comprenant au moins un bloc polymère organique hydrophobe et au  
10 moins un bloc polymère organique hydrophile de charge globale nulle ou non-opposée à celle de l'agent tensioactif cationique dans la formulation et le milieu de traitement ; elle a également pour objet l'utilisation, dans une formulation aqueuse ou hydroalcoolique pour le traitement après lavage (pour le rinçage ou le repassage) des articles en fibres textiles (le linge en particulier), comprenant  
15 au moins un agent tensioactif cationique, dudit copolymère comme agent apportant des propriétés d'anti-froissage ou de facilité de repassage aux articles.

Des copolymères comprenant un ou des blocs cationiques ou potentiellement cationiques et un ou des blocs autres ont déjà été décrits comme agent permettant d'améliorer le moussage de formulations de lavage à la main  
20 de la vaisselle ou du linge, de formulations cosmétiques de nettoyage de la peau ou du cheveu, ou de formulations dans des domaines autres (WO 00/71591 et WO 00/71660).

La Demanderesse a maintenant trouvé que la présence, dans une formulation aqueuse ou hydroalcoolique comprenant au moins un agent  
25 tensioactif cationique, pour le traitement après lavage (pour le rinçage ou le repassage ) des articles en fibres textiles (le linge en particulier), d'un copolymère organique à architecture contrôlée comprenant au moins un bloc polymère organique hydrophobe B et au moins un bloc polymère organique hydrophile de charge globale nulle ou non-opposée à celle de l'agent tensioactif  
30 cationique dans la formulation et le milieu de traitement, permet d'apporter auxdits articles des propriétés d'anti-froissage et/ou de facilité de repassage.

Un premier objet de l'invention consiste en une formulation d'antifroissage aqueuse ou hydroalcoolique comprenant au moins un agent tensioactif cationique (TAC), pour le traitement après lavage en milieu aqueux ou  
35 hydroalcoolique des articles en fibres textiles, ladite formulation étant caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un copolymère à architecture contrôlée (C) soluble ou dispersable en milieu aqueux ou

## 2

hydroalcoolique, compatible avec l'agent tensioactif (TAC) au pH de ladite formulation et au pH d'utilisation de ladite formulation, et comprenant

- au moins un bloc polymère organique hydrophobe B, essentiellement non-ionique et
  - 5      • au moins un bloc polymère organique A ionique ou ionisable,
- le rapport pondéral ensemble des blocs B / ensemble des blocs A allant de 0,01 à 1, de préférence de 0,1 à 1,
- ledit copolymère à architecture contrôlée (C) étant présent au sein de la formulation selon une quantité permettant d'apporter auxdits articles des
- 10 propriétés d'anti-froissage et/ou de facilité de repassage.

Ladite formulation peut être :

- \* une composition de rinçage, se présentant sous forme d'une dispersion ou d'une solution aqueuse concentrée, susceptible de former, par dilution, un bain de rinçage, à mettre en contact avec les articles à rincer, lesdits articles ayant
- 15 été notamment préalablement soumis à une opération de lavage principal ; ou
- \* une composition aqueuse de repassage sous forme d'une dispersion ou d'une solution aqueuse, à déposer directement, sans dilution, par exemple par vaporisation, sur les articles secs à repasser.

Un deuxième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une formulation aqueuse ou hydroalcoolique comprenant au moins un agent

20 tensioactif cationique (TAC), destinée au traitement après lavage des articles en fibres textiles, d'au moins un copolymère à architecture contrôlée (C) soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique, compatible avec l'agent tensioactif (TAC) au pH de ladite formulation et au pH d'utilisation de ladite

25 formulation, et comprenant

- au moins un bloc polymère organique hydrophobe B, essentiellement non-ionique et
  - au moins un bloc polymère organique A ionique ou ionisable,
- le rapport pondéral ensemble des blocs B / ensemble des blocs A allant de 0,01
- 30 à 1, de préférence de 0,1 à 1,
- comme agent permettant d'apporter auxdits articles des propriétés d'anti-froissage et/ou de facilité de repassage.

On entend ici par copolymère à architecture contrôlée tout copolymère comprenant au moins deux blocs polymères différents, ledit copolymère pouvant

35 être :

- linéaire (copolymère dits « à blocs »)
- ramifié (copolymère peigne ou greffé)
- ou en étoile.

## 3

Les copolymères « à blocs » linéaires ont plus particulièrement une structure comprenant deux blocs (diblocs) ou trois blocs (triblocs).

Les copolymères à architecture contrôlée de structure ramifiée (peigne ou greffé) présentent, de manière préférentielle, un squelette en polymère B  
5 hydrophobe comprenant des segments pendants en polymère A.

En ce qui concerne les copolymères à architecture contrôlée de structure étoile, plusieurs possibilités sont envisageables.

Ainsi,

- au moins un bras de l'étoile est un bloc B, les autres bras étant en un bloc A  
10 ou inversement ; ou bien
- au moins un bras de l'étoile est en au moins un bloc B et en au moins un bloc A, les autres bras étant en un bloc B ou en un bloc A, ou inversement ; ou bien
- préférentiellement, chaque bras de l'étoile est en au moins un bloc B et en au  
15 moins un bloc A

Il est précisé que chaque bloc du copolymère à architecture contrôlée (C) peut être constitué d'un homopolymère ou d'un copolymère statistique ou séquencé ou encore présenter un gradient de concentration des monomères le long de la chaîne du bloc concerné.

20 D'une manière préférentielle, il s'agit d'un copolymère à architecture contrôlée (C) est un copolymère « à blocs », notamment d'un copolymère dibloc A-B.

Le pH de la formulation dans laquelle ledit copolymère à architecture contrôlée (C) est présent selon l'invention, peut aller de 2,5 à 11.

25 Le pH d'utilisation de ladite formulation, peut aller de 5 à 10, selon l'usage recherché.

Lorsqu'il s'agit

- d'une formulation de rinçage, le pH du bain de rinçage est généralement de l'ordre 10 à 6, le pH dudit bain diminuant au fur et à mesure des étapes successives de rinçage de l'opération de rinçage ou au contraire augmentant au  
30 fur et à mesure des étapes successives de rinçage de l'opération de rinçage lorsqu'il s'agit d'une formulation acide de rinçage ;
- d'une formulation de repassage, le pH de ladite formulation est généralement de l'ordre 5 à 9.

35 La nature des blocs A et B et les quantités relatives des blocs A et B sont telles que ledit copolymère à architecture contrôlée (C) est soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique, et compatible avec l'agent tensioactif cationique (TAC), que ce soit au pH de ladite formulation ou au pH d'utilisation de ladite formulation.

L'expression « copolymère à architecture contrôlée (C) soluble ou dispersable » signifie que ledit copolymère (C) ne forme pas dans le milieu considéré de solution macroscopique diphasique dans les conditions de mise en oeuvre.

- 5 Le terme « compatible avec l'agent tensioactif cationique (TAC) » signifie ici que ledit copolymère n'est pas susceptible d'entraîner la formation d'aggrégats à l'état non dispersé dans le milieu considéré comprenant ledit agent tensioactif cationique (TAC).

- 10 D'une manière préférentielle, la charge globale du copolymère (C) est nulle ou non-opposée à celle de l'agent tensioactif cationique (TAC), que ce soit au pH de la formulation ou au pH d'utilisation de la formulation.

- 15 Le terme « hydrophobe » est utilisé dans son sens usuel de « qui n'a pas d'affinité pour l'eau » ; en ce qui concerne le bloc B, cela signifie que le polymère organique dont il est constitué, pris seul, formerait une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à 25°C.

Le terme « hydrophile » est également utilisé dans son sens usuel de « qui a de l'affinité pour l'eau », c'est-à-dire n'est pas susceptible de former une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à 25°C.

- 20 D'une manière préférentielle, les blocs A et B dérivent de monomères éthyléniquement insaturés.

Lorsqu'il s'agit des blocs A ou B, le terme « polymère » sera utilisé pour désigner aussi bien des homopolymères que des copolymères.

- 25 De même « le bloc A » ou « le bloc B » désigne respectivement l'ensemble des blocs A ou l'ensemble des blocs B, qu'il s'agisse d'un copolymère (C) linéaire « à blocs » (dibloc ou multiblocs), ramifié ou en étoile.

Le bloc B est en un polymère hydrophobe. D'une manière préférentielle, il est essentiellement non-ionique ou non-ionisable au pH de la formulation ou d'utilisation de ladite composition. Tout préférentiellement il est non-ionique.

- 30 Ledit polymère hydrophobe constituant du bloc B, dérive d'au moins un monomère non-ionique hydrophobe.

Ledit polymère peut en outre contenir des unités non-ioniques hydrophiles dérivées d'au moins un monomère non-ionique hydrophile, en quantité suffisamment faible pour conserver au bloc son caractère hydrophobe ; cette quantité peut aller jusqu'à 10% molaire de l'ensemble des monomères dont dérive ledit bloc B.

De même, ledit polymère peut en outre contenir des unités ioniques ou ou potentiellement ionique (notamment cationique ou potentiellement cationique) dérivées d'au moins un monomère ionique ou potentiellement ionique

(notamment cationique ou potentiellement cationique), ce en quantité mineure, ce afin que ledit polymère conserve son caractère hydrophobe et essentiellement non-ionique ; cette quantité peut aller jusqu'à 10% molaire de l'ensemble des monomères dont dérive ledit bloc B.

5 A titre d'exemples de monomères non-ioniques hydrophobes dont peut dériver le bloc B, on peut mentionner :

- les monomères vinylaromatiques tels que styrène, alpha-méthylstyrène, vinyltoluène...
- les halogénures de vinyle ou de vinylidène, comme le chlorure de vinyle,  
10 chlorure de vinylidène
- les C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alkylesters d'acides  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, acrylate de 2-éthylhexyle ...
- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les  
15 acétates, propionates, versates, stéarates ... de vinyle ou d'allyle
- les nitriles  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés contenant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ...
- les  $\alpha$ -oléfines comme l'éthylène ...
- les diènes conjugués, comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène ...

20 A titre d'exemples de monomères hydrophiles non-ioniques éventuels, on peut mentionner :

- les hydroxyalkylesters d'acides  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate...
- 25 • les amides  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
- les monomères  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène  $\alpha$ -méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de  
30 LAPORTE) ou  $\alpha,\omega$ -diméthacrylates, le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène  $\omega$ -bénényl), le SIPOMER SEM-25 de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène  $\omega$ -tristyrylphényl) ...
- les monomères  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisé,  
35 peut être hydrolysé pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
- les vinylpyrrolidones

- les monomères  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA).

Des exemples de monomères ioniques ou potentiellement ioniques pouvant être mis en œuvre en quantité mineure sont mentionnés plus loin (concernant le bloc A).

La masse moléculaire moyenne en nombre du ou des blocs hydrophobes B, peut aller de 500 à 100000, de préférence de 500 à 25000 g/mol, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique.

Le bloc polymère A est ionique ou ionisable.

Sa charge globale au pH de la formulation ou d'utilisation de la formulation, est telle que le copolymère (C) est comptable avec l'agent tensioactif (TAC).

D'une manière préférentielle, la charge globale du bloc polymère A est nulle ou non-opposée à celle de l'agent tensioactif cationique (TAC), lorsque la charge globale du bloc polymère B est nulle dans cette même gamme de pH.

Lorsque le bloc polymère B présente, dans cette même gamme de pH, une charge ionique, celle-ci est à prendre en compte dans le choix du bloc A, afin que le copolymère (C) soit comptable avec l'agent tensioactif (TAC) et présente de préférence une charge globale nulle ou non-opposée à celle de l'agent tensioactif cationique (TAC).

Le polymère constituant du bloc A, peut être choisi parmi

- a) les polymères dérivés d'au moins un monomère hydrophile potentiellement cationique au pH de la formulation ou d'utilisation de la formulation et/ou d'au moins un monomère hydrophile cationique, et éventuellement d'au moins un monomère non-ionique ;
- b) les polymères dérivés d'au moins un monomère hydrophile zwitterionique et éventuellement d'au moins un monomère non-ionique.

La nature et la quantité des unités non-ioniques éventuelles présentes dans le bloc A sont telles que le copolymère (C) est soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique.

Ces unités non-ioniques dérivent d'au moins un monomère non-ionique, en quantité pouvant représenter jusqu'à 80% molaire de la composition monomère dont dérive le polymère constituant du bloc A.

Ledit polymère constituant du bloc A peut en outre contenir des unités anioniques ou potentiellement anioniques dérivées d'au moins un monomère anionique ou potentiellement anionique. La quantité d'unités anioniques ou potentiellement anioniques éventuelles est telle que le copolymère (C) reste compatible avec l'agent tensioactif (TAC), et de manière préférentielle, telle que

la charge globale du copolymère (C) soit nulle ou non-opposée à celle de l'agent tensioactif cationique (TAC), ou bien telle que la charge globale dudit bloc A soit nulle ou non-opposée à celle de l'agent tensioactif cationique (TAC) lorsque la charge du bloc B est nulle.

- 5 D'une manière toute préférentielle, le bloc B hydrophobe est non-ionique et le bloc A ionique ou ionisable présente une charge globale nulle ou non-opposée à celle de l'agent tensioactif cationique (TAC) au pH de la formulation ou d'utilisation de la formulation.

10 A titre d'exemples de monomères hydrophiles potentiellement cationiques, on peut mentionner :

- les N,N(dialkylamino $\omega$ alkyl)amides d'acides carboxyliques  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl-  
-acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou  
-méthacrylamide, le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou  
15 -méthacrylamide, le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou  
-méthacrylamide
- les aminoesters  $\alpha$ - $\beta$  monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl  
amino)éthyl acrylate (ADAM), 2(diméthyl amino)éthyl méthacrylate (DMAM),  
le 3(diméthyl amino)propyl méthacrylate, le 2(tertiobutylamino)éthyl  
20 méthacrylate, le 2(dipentylamino)éthyl méthacrylate, le 2(diéthylamino)éthyl  
méthacrylate
- les vinylpyridines
- la vinyl amine
- les vinylimidazolines
- 25 • des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl  
formamide, le N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines  
primaires par simple hydrolyse acide ou basique.

A titre d'exemples de monomères hydrophiles cationiques, on peut  
mentionner :

- 30 • les monomères ammoniumacryloyles ou acryloyloxy comme le chlorure de  
triméthylammoniumpropylméthacrylate, le chlorure ou le bromure de  
triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de  
triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide, le méthylsulfate de  
triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MES), le chlorure de (3-  
35 méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC), le chlorure de (3-  
acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC), le chlorure ou le  
méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium, le chlorure  
d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ;



- le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium ;
- les monomères N,N-dialkyldiallylamine comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammmonium (DADMAC) ;
- 5 • les monomères polyquaternaires comme le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) triméthylammmonium (DIQUAT) ...

A titre d'exemples de monomères zwitterioniques, on peut mentionner :

- 10 • les monomère sulfobétaïnes comme le sulfopropyl diméthylammmonium éthyl méthacrylate (SPE de RASCHIG), le sulfopropyl diméthylammmonium propyl méthacrylamide (SPP de RASCHIG), le sulfopropyl 2-vinylpyridinium (SPV de RASCHIG)
- les monomères phosphobétaïnes, comme le phosphatoéthyl triméthylammmonium éthyl méthacrylate
- 15 • les monomères carboxybétaïnes.

Des exemples de monomères non-ioniques hydrophiles ou hydrophobes ont déjà été mentionnés plus haut (concernant le bloc B).

A titre d'exemples de monomères anioniques ou potentiellement anioniques, on peut mentionner :

- 20 • des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles
- 25 • des monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertibutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse.
- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, 30 l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoethyle , l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate 35 d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles

La masse moléculaire moyenne en nombre du ou des blocs hydrophiles (A), peut aller de 500 à 100000, de préférence de 500 à 25000 g/mol, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique.

5 De manière particulière, la masse molaire moyenne en nombre du copolymère à architecture contrôlée (C) est comprise entre 1000 et 200 000 g/mol, de préférence entre 1000 et 50 000 g/mol, plus particulièrement entre 3000 et 30 000 g/mol, déterminée par GPC couplée à la méthode MALLS (Multi Angle Laser Light Scattering).

10 A titre d'exemples de copolymères (C) diblocs, on peut mentionner notamment les copolymères

- polyacrylate de butyle – polyacrylate de 2-diméthylaminoéthyle éventuellement quaternisé
- polyacrylate de butyle – poly(acide acrylique-stat-acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé)

15 Comme mentionné ci-dessus, le copolymère à architecture contrôlée (C) peut se présenter sous une forme linéaire (multiblocs), sous une forme ramifiée (peigne ou greffée), ou encore sous une forme étoile ; préférentiellement il s'agit d'un copolymère linéaire, de préférence une structure comprenant deux blocs (diblocs) ou trois blocs (triblocs), tout particulièrement diblocs. Chaque bloc du  
20 copolymère peut être formé d'un homopolymère ou d'un copolymère statistique ou séquencé.

Lesdits copolymères à blocs sous forme linéaires peuvent être obtenus par toute méthode connue, que ce soit par polymérisation radicalaire, contrôlée ou non, par polymérisation par ouverture de cycle (notamment anionique ou cationique),  
25 par polymérisation anionique ou cationique, ou encore par modification chimique d'un polymère.

De manière préférée, on met en oeuvre des méthodes de polymérisation radicalaire dite vivante ou contrôlée.

30 A titre d'exemple de procédés de polymérisation dite vivante ou contrôlée, on peut notamment se référer à :

- les procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui mettent en oeuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de  
35 contrôles de type dithioesters de la demande WO 98/01478,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbamates de la demande WO 99/31144,

- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbazates de la demande WO 02/26836,.
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiophosphoroesters de la demande WO 02/10223,
- 5 (éventuellement les copolymères à blocs obtenus comme ci-dessus par polymérisation radicalaire contrôlée, peuvent subir une réaction de purification de leur extrémité de chaîne soufrée, par exemple par des procédés de type hydrolyse, oxydation, réduction, pyrolyse ou substitution)
- le procédé de la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une
- 10 polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes,
- le procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid.
- 15 Commun., 3, 127 (1982),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995),
- 20 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tétraphényléthane, divulgué par D. Braun et al. Dans Macromol. Symp. 111,63 (1996), ou encore,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. Dans J.Am.Chem.Soc. 116,7973
- 25 (1994)
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par du diphényléther (WO 00/39169 ou WO 00/37507).

Lorsqu'il s'agit de copolymères à architecture contrôlée greffés ou peignes, ceux-ci peuvent être obtenus par des méthodes dites de greffage direct et

30 copolymérisation.

Le greffage direct consiste à polymériser le(s) monomère(s) choisi(s) par voie radicalaire, en présence du polymère sélectionné pour former le squelette du produit final. Si le couple monomère / squelette ainsi que les conditions opératoires, sont judicieusement choisis, alors il peut y avoir réaction de transfert

35 entre le macroradical en croissance et le squelette. Cette réaction génère un radical sur le squelette et c'est à partir de ce radical que croît le greffon. Le radical primaire issu de l'amorceur peut également contribuer aux réactions de transfert.

Pour ce qui a trait à la copolymérisation, elle met en œuvre dans un premier temps le greffage à l'extrémité du futur segment pendant, d'une fonction polymérisable par voie radicalaire. Ce greffage peut être réalisé par des méthodes usuelles de chimie organique. Puis, dans un second temps, le macromonomère ainsi obtenu est polymérisé avec le monomère choisi pour former le squelette et on obtient un polymère dit "peigne".

Le greffage peut être réalisé avantageusement en présence d'un agent de contrôle de la polymérisation tel que cité dans les références ci-dessus.

Les procédés de préparation de polymères en forme d'étoile peuvent être essentiellement classés en deux groupes. Le premier correspond à la formation des bras des polymères à partir d'un composé plurifonctionnel constituant le centre (technique "core-first") (Kennedy, J.P. and coll. *Macromolecules*, **29**, 8631 (1996), Deffieux, A. and coll. *Ibid*, **25**, 6744, (1992), Gnanou, Y. and coll. *Ibid*, **31**, 6748 (1998)) et le second correspond à une méthode où les molécules de polymères qui vont constituer les bras sont d'abord synthétisées et ensuite liées ensemble sur un cœur pour former un polymère en forme d'étoile (technique "arm-first").

A titre d'exemple de synthèse de ce type de polymère, on pourra se référer au brevet WO 00/02939.

Selon l'invention, la formulation comprend un agent tensioactif cationique (TAC).

On entend ici par « agent tensioactif cationique (TAC) » aussi bien un agent tensioactif cationique, qu'un mélange d'agents tensioactifs cationiques, de même qu'un mélange d'au moins un agent tensioactif cationique et d'au moins un agent tensioactif non-ionique ; la quantité éventuelle d'agent tensioactif non-ionique peut représenter jusqu'à 70% du poids de l'ensemble des agents tensioactifs (TAC).

D'une manière toute préférentielle, la formulation selon l'invention ne contient pas d'agent tensioactif anionique.

Parmi les agents tensioactifs cationiques, on peut citer notamment les sels d'ammonium quaternaires de formule



où  
 $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ , semblables ou différents, représentent H ou un groupe alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué par une ou plusieurs fonction(s) hydroxyle(s), ou

peuvent former ensemble avec l'atome d'azote  $N^+$  au moins un cycle aromatique ou hétérocyclique

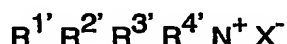
.  $R^4$  représente un groupe alkyle ou alkényle en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, un groupe aryle ou benzyle, et

- 5 .  $X^-$  est un anion solubilisant tel que halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou alkylsulfate (méthylsulfate), carboxylate (acétate, propionate, benzoate), alkyl ou arylsulfonate.

On peut mentionner en particulier les bromures de dodécyltriméthylammonium, de tétradécyltriméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, le chlorure de stéaryl pyridinium, le RHODQUAT® TFR et le RHODAMINE® C15 commercialisés par RHODIA, le chlorure de cétyltriméthylammonium (Dehyquart ACA et/ou AOR de Cognis), le chlorure de cocobis(2-hydroxyéthyl)éthylammonium (Ethoquad C12 de Akso Nobel).

Peuvent également être cités d'autres agents tensioactifs cationiques ayant des propriétés adoucissantes, comme :

- les sels d'ammonium quaternaires de formule



où

- 20 .  $R^1$  et  $R^2$ , semblables ou différents, représentent H ou un groupe alkyle contenant moins de 4 atomes de carbone, de préférence 1 ou 2 atome(s) de carbone, éventuellement substitué par une plusieurs fonction(s) hydroxyle(s), ou peuvent former ensemble avec l'atome d'azote  $N^+$  un cycle hétérocyclique

.  $R^3$  et  $R^4$  représentent un groupe alkyle ou alkényle en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, un groupe aryle ou benzyle, et

.  $X^-$  est un anion tel que halogénure (par exemple chlorure, bromure, iodure), sulfate ou alkylsulfate (méthylsulfate), carboxylate (acétate, propionate, benzoate), alkyl ou arylsulfonate.

On peut mentionner en particulier : les chlorures de dialkyldiméthyl ammonium comme le ditallow diméthyl ammonium chlorure ou méthylsulfate ..., les chlorures d'alkylbenzyldiméthylammonium.

- les sels de C<sub>10</sub>-C<sub>25</sub>alkylimidazolium comme les méthylsulfates de C<sub>10</sub>-C<sub>25</sub>alkylimidazolinium
- les sels de polyamines substituées comme le N-tallow-N,N',N',tri-éthanol-1,3-propylènediamine dichlorure ou diméthylsulfate, N-tallow-N,N,N',N',N'-pentaméthyl-1,3-propylène diamine dichlorure

Parmi les agents tensioactifs non-ioniques pouvant être présents dans les formulation selon l'invention, on peut mentionner notamment

- . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;
- 5 . les glucosamide, glucamide, glycérolamide ;
- . les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7,
- 10 NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy. ;
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène, le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
- 15 . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène, le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
- . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;
- 20 . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;
- . les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> ;
- . les acides gras éthoxylés ;
- . les amides gras éthoxylés ;
- . les amines éthoxylées
- 25 . les amines oxydes.

La formulation selon l'invention est une formulation aqueuse ou hydroalcoolique.

Parmi les alcools pouvant être présents, on peut mentionner l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, le butoxy-éthanol ...

- 30 Ces alcools peuvent représenter jusqu'à 70% % du volume de la phase liquide.

D'une manière préférentielle, la phase liquide est de l'eau.

- 35 Ladite formulation est particulièrement bien adaptée au traitement après lavage (rincage ou repassage) du linge, notamment à base coton, en particulier contenant au moins 35% de coton.

Ledit agent tensioactif (TAC) peut représenter de 1 à 60% du poids de la formulation de l'invention, ce en fonction de la concentration de ladite formulation.

Le taux d'extrait sec d'une formulation de rinçage est par exemple de l'ordre de 10 à 50% en poids ; celui d'une formulation de repassage peut être par exemple de l'ordre de 0,5 à 2% en poids.

5 Pour une bonne réalisation de l'invention, le rapport masse de copolymère à architecture contrôlée (C) / masse d'agent tensioactif (TAC) va de 0,0001 à 10, de préférence de 0,001 à 2. Dans une formulation de rinçage, ce rapport peut aller de 0,0001 à 1, de préférence de 0,0001 à 0,5, tout préférentiellement de 0,0001 à 0,1.

10 Dans une formulation de repassage, celui-ci peut aller de préférence de 0,0001 à 2.

D'autres constituants usuels peuvent être présents, à côté de l'agent tensioactif (TAC) et du copolymère à architecture contrôlée (C) dans les formulations selon l'invention.

15 La nature de ces constituants est fonction de l'usage recherché de ladite formulation.

Les compositions liquides de rinçage des articles en fibres textiles (du linge notamment), peuvent comprendre notamment au moins un agent adoucissant cationique et/ou non-ionique, comme les composés acycliques ammonium quaternaires, les polyamines alcoxylées, les sels diamido ammonium quaternaires, les esters ammonium quaternaires, les sels quaternaires imidazolium, les amines primaires, secondaires ou tertiaires, les amines alcoxylées, les amines cycliques, les dérivés non-ioniques de sucres, ... mentionnés notamment dans WO 00/68352. Des exemples de certains de ces adoucissants cationiques ont déjà été mentionnés plus haut à titre d'agent tensioactif (TAC).

Les agents adoucissants peuvent être présents à raison de 0,5 à 90%, de préférence de 0,5 à 40%, en fonction de la concentration de ladite formulation.

Peuvent également être présents dans les formulations de rinçage :

- des azurants optiques (0,1 à 0,2%);
- 30 - des agents anti-transfert de couleur (polyvinylpyrrolidone, polyvinylloxazolidone, polyméthacrylamide... 0,03 à 25%, de préférence 0,1 à 15%)
- des acides (acide chlorhydrique, citrique, phosphorique, benzoïque ...) pour ajuster le pH si nécessaire
- 35 - des huiles silicones,
- des huiles ou cires minérales, végétales, animales, hydrocarbonées,
- des colorants,
- des parfums,

- des limiteurs de mousse
- des enzymes
- des agents de blanchiment.

La formulation de l'invention peut être mise en œuvre pour réaliser une  
5 opération de rinçage faisant suite à une opération de lavage à la main ou en machine à laver d'articles en fibres textiles. Ledits articles peuvent être en fibres naturelles et/ou artificielles ou et/synthétiques. Ladite formulation est tout particulièrement intéressante pour le rinçage d'articles en coton ou à base de coton.

10 Elle peut être mise en œuvre dans le bain de rinçage, à raison de 0,001 à 5g/l, de préférence de 0,005 à 2g/l, le taux de formulation étant exprimé en matière sèche. Cette opération de rinçage peut être réalisée à température ambiante.

Cette opération de rinçage permet d'apporter auxdits articles, outre des  
bénéfices classiques de douceur amenées par le ou les agents adoucissants  
15 cationiques et/ou non-ioniques, des propriétés d'antifroissage (« antiwrinkle ») et/ou d'aide au repassage (« ease of ironing »).

Lorsqu'il s'agit d'une formulation de repassage, celle-ci peut comprendre en outre, à côté de l'agent tensioactif (TAC) et dudit copolymère (C) :

- éventuellement des polymères à base de silicone (de 0,2 à 5%),
  - 20 - éventuellement des parfums (0,1 à 3%),
  - éventuellement des dérivés cellulosiques (0,1 à 3%) comme l'amidon,
- Ladite formulation peut être pulvérisée directement sur le linge sec avant le repassage.

La pulvérisation de ladite formulation sur le linge permet de faciliter le repassage  
25 et de limiter le froissage du linge au porté.

D'une manière préférentielle, la formulation de l'invention est une formulation de rinçage après lavage des articles en fibres textiles.

Un troisième objet de l'invention, consiste en un procédé pour améliorer les propriétés d'antifroissage ou d'aide au repassage d'une formulation aqueuse ou  
30 hydroalcoolique comprenant au moins un agent tensioactif cationique (TAC), pour le traitement après lavage (pour le rinçage ou le repassage) d'articles en fibres textiles, par addition à ladite formulation d'au moins un copolymère à architecture contrôlée (C) tel que décrit ci-dessus, comme agent permettant d'apporter des propriétés d'anti-froissage et/ou de facilité de repassage auxdits  
35 articles traités.

Les quantités d'agent tensioactif (TAC) et de copolymère (C) à mettre en œuvre, ont déjà été mentionnées ci-dessus.



Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Les abréviations données ont la signification

* P(ABu)	Homopolymère de l'acrylate de butyle (ABu)
* P(ADAME)	Bloc homopolymère du diméthylaminoéthyl acrylate(ADAME)
* P(ADAMQuat)	Bloc homopolymère du méthyl sulfate de diméthylaminoéthyl acrylate (ADAMQuat)
* P(AAstatADAMQuat)	Bloc copolymère statistique de l'acide acrylique et de l'ADAMQuat de rapport pondéral AA/ADAMQuat de 30/70
* K	Facteur 1000 (masse molaire moyenne en nombre exprimée en g/mol)

5

### **Exemple 1**

#### **Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de butyle 2000-Polyacrylate de 2-diméthylaminoéthyle 2000.**

Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 75,2 g d'éthanol, 5,2 g de *O*-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$ ) et 50 g d'acrylate de butyle. La solution est mise en température à 70°C, et une solution de 1,64 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans 4,92 g d'acétone et 2,46 g d'éthanol est rajoutée. Deux heures après cet ajout, une solution de 0,82 g d'AIBN dans 2,46 g d'acétone et 1,23 g d'éthanol est additionnée. La réaction est prolongée pendant une heure, suite à la deuxième introduction de l'AIBN.

A ce stade, un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).

20

$M_n=2150$  g/mol.

Au produit maintenu dans le réacteur à 70°C, on ajoute une solution de 0,82 g d'AIBN dans 2,46 g d'acétone et 1,23 g d'éthanol. Une solution de 50 g d'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle dans 61,45 g d'éthanol est ensuite introduite pendant 3 heures. Une solution de 0,82 g d'AIBN dans 2,46 g d'acétone et 1,23 g d'éthanol est ajoutée deux, quatre et six heures après la fin de l'introduction du

25

monomère. La réaction est stoppée huit heures après la fin d'introduction des monomères.

- 5 Un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).  $M_n=3800$  g/mol.

10 **Exemple 2**

**Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de butyle 4000-Polyacrylate de 2-diméthylaminoéthyle 4000.**

- Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 75,2 g d'éthanol, 2,6 g de *O*-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ )S(C=S)OEt et 50 g d'acrylate de butyle. La solution est mise en température à 70°C, et une solution de 0,82 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans 2,46 g d'acétone et 1,23 g d'éthanol est rajoutée. Deux heures après cet ajout, une solution de 0,41 g d'AIBN dans 1,23 g d'acétone et 0,62 g d'éthanol est additionnée. La réaction est prolongée pendant une heure, suite à la deuxième introduction de l'AIBN. A ce stade, un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).  $M_n=3800$  g/mol.

- Au produit maintenu dans le réacteur à 70°C, on ajoute une solution de 0,41 g d'AIBN dans 1,23 g d'acétone et 0,62 g d'éthanol. Une solution de 50 g d'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle dans 68,25 g d'éthanol est ensuite introduite pendant 3 heures. Une solution de 0,61 g d'AIBN dans 1,85 g d'acétone et 0,92 g d'éthanol est ajoutée deux, quatre et six heures après la fin de l'introduction du monomère. La réaction est stoppée huit heures après la fin d'introduction des monomères.

- 35 Un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).  $M_n=7500$  g/mol.

**Exemple 3****Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de butyle 4000-Polyacrylate de 2-diméthylaminoéthyle 8000.**

5 Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 60,1 g d'éthanol, 2,08 g de O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$ ) et 40 g d'acrylate de butyle. La solution est mise en température à 70°C, et une

10 solution de 0,66 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans 1,97 g d'acétone et 0,98 g d'éthanol est rajoutée. Deux heures après cet ajout, une solution de 0,32 g d'AIBN dans 0,98 g d'acétone et 0,49 g d'éthanol est additionnée. La réaction est prolongée pendant une heure, suite à la deuxième introduction de l'AIBN.

A ce stade, un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre

15 ( $M_n$ ) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).

$M_n=4100$  g/mol.

20 Au produit maintenu dans le réacteur à 70°C, on ajoute une solution de 0,32 g d'AIBN dans 0,98 g d'acétone et 0,49 g d'éthanol. Une solution de 80 g d'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle dans 114,5 g d'éthanol est ensuite introduite pendant 3 heures. Une solution de 0,49 g d'AIBN dans 1,47 g d'acétone et 0,73 g d'éthanol est ajoutée deux, quatre et six heures après la fin de l'introduction du

25 monomère. La réaction est stoppée huit heures après la fin d'introduction des monomères.

Un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide,

30 couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).

$M_n=10500$  g/mol.

**Exemple 4****Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de butyle 4000-Polyacrylate de 2-diméthylaminoéthyle 20000.**

35 Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 30 g d'éthanol, 1,04 g de O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$ ) et

- 20 g d'acrylate de butyle. La solution est mise en température à 70°C, et une solution de 0,32 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans 0,98 g d'acétone et 0,49 g d'éthanol est rajoutée. Deux heures après cet ajout, une solution de 0,16 g d'AIBN dans 0,49 g d'acétone et 0,24 g d'éthanol est additionnée. La réaction est prolongée pendant une heure, suite à la deuxième introduction de l'AIBN.
- 5 A ce stade, un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre (Mn) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).
- 10 Mn=4100 g/mol.
- Au produit maintenu dans le réacteur à 70°C, on ajoute une solution de 0,16 g d'AIBN dans 0,49 g d'acétone et 0,24 g d'éthanol. Une solution de 100 g d'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle dans 147 g d'éthanol est ensuite introduite pendant 3 heures. Une solution de 0,24 g d'AIBN dans 0,73 g d'acétone et 0,36 g d'éthanol est ajoutée deux, quatre et six heures après la fin de l'introduction du monomère. La réaction est stoppée huit heures après la fin d'introduction des monomères.
- 15
- 20 Un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre (Mn) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS). Mn=18000 g/mol.

25

**Exemple 5****Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de butyle 1000-Polyacrylate de 2-diméthylaminoéthyle 1000.**

- Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 75,2 g d'éthanol, 10,4 g de O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ )S(C=S)OEt et 50 g d'acrylate de butyle. La solution est mise en température à 70°C, et une solution de 3,28 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans 9,85 g d'acétone et 4,92 g d'éthanol est rajoutée. Deux heures après cet ajout, une solution de 1,64 g d'AIBN dans 4,92 g d'acétone et 2,46 g d'éthanol est additionnée. La réaction est prolongée pendant une heure, suite à la deuxième introduction de l'AIBN.
- 30
- 35 A ce stade, un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre (Mn) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le

diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).

Mn=1150 g/mol.

- 5 Au produit maintenu dans le réacteur à 70°C, on ajoute une solution de 1,64 g d'AIBN dans 4,92 g d'acétone et 2,46 g d'éthanol. Une solution de 50 g d'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle dans 47,9 g d'éthanol est ensuite introduite pendant 3 heures. Une solution de 2,46 g d'AIBN dans 7,39 g d'acétone et 3,69 g d'éthanol est ajoutée deux, quatre et six heures après la fin de l'introduction du
- 10 monomère. La réaction est stoppée huit heures après la fin d'introduction des monomères.

Un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre (Mn) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide,

- 15 couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).

Mn=2400 g/mol.

### **Exemple 6**

- 20 **Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de butyle 1000-Polyacrylate de 2-diméthylaminoéthyle 5000.**

Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 30,3 g d'éthanol, 4,16 g de O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ )S(C=S)OEt et

25 20 g d'acrylate de butyle. La solution est mise en température à 70°C, et une solution de 1,31 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans 3,95 g d'acétone et 1,97 g d'éthanol est rajoutée. Deux heures après cet ajout, une solution de 0,65 g d'AIBN dans 1,97 g d'acétone et 0,98 g d'éthanol est additionnée. La réaction est prolongée pendant une heure, suite à la deuxième introduction de l'AIBN.

- 30 A ce stade, un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre (Mn) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).

Mn=1200 g/mol.

35

Au produit maintenu dans le réacteur à 70°C, on ajoute une solution de 0,65 g d'AIBN dans 1,97 g d'acétone et 0,98 g d'éthanol. Une solution de 100 g d'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle dans 139 g d'éthanol est ensuite introduite

pendant 3 heures. Une solution de 0,98 g d'AIBN dans 2,95 g d'acétone et 1,47 g d'éthanol est ajoutée deux, quatre et six heures après la fin de l'introduction du monomère. La réaction est stoppée huit heures après la fin d'introduction des monomères.

5

Un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).  $M_n=6400$  g/mol.

10

#### **Exemple 7**

#### **Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de butyle 2000-Polyacrylate de 2-diméthylaminoéthyle 10000.**

- 15 Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 30,1 g d'éthanol, 2,08 g de *O*-ethyl-*S*-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ ) $\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$  et 20 g d'acrylate de butyle. La solution est mise en température à 70°C, et une solution de 0,65 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans 1,97 g d'acétone et 0,98 g
- 20 d'éthanol est rajoutée. Deux heures après cet ajout, une solution de 0,33 g d'AIBN dans 0,98 g d'acétone et 0,49 g d'éthanol est additionnée. La réaction est prolongée pendant une heure, suite à la deuxième introduction de l'AIBN. A ce stade, un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le
- 25 diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).  $M_n=2200$  g/mol.

- 30 Au produit maintenu dans le réacteur à 70°C, on ajoute une solution de 0,33 g d'AIBN dans 0,98 g d'acétone et 0,49 g d'éthanol. Une solution de 100 g d'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle dans 144 g d'éthanol est ensuite introduite pendant 3 heures. Une solution de 0,49 g d'AIBN dans 1,47 g d'acétone et 0,73 g d'éthanol est ajoutée deux, quatre et six heures après la fin de l'introduction du monomère. La réaction est stoppée huit heures après la fin d'introduction des
- 35 monomères.

Un échantillon est prélevé. La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide, couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles (GPC-MALLS).  $M_n=10900$  g/mol.

5

**Exemple 8****Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé 3700-Polyacrylate de butyle 1000.**

- 10 Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 75,9 g d'isopropanol, 122 g d'eau, 2,99 g de 4,4'-azobis(4-cyanolvaleric acid) (ACP), 4,44 g de *O*-ethyl-*S*-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$ ) et 100 g d'une solution d'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé à 80% dans l'eau. La
- 15 solution est mise en température à 70°C, et la réaction est maintenue pendant 12 heures. Le solvant est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif. Une analyse RMN1H confirme que le monomère acrylate a été totalement polymérisé.
- 20 Le polymère issu de la première étape (87,4 g) est dissous dans 97 g d'eau, et sont ajoutés 160g d'éthanol, 21,33 g d'acrylate de butyle et 1,75 g d'AIBN. Le mélange ainsi obtenu est chauffé à 70°C pendant 12 heures. En fin de réaction, le copolymère dibloc est obtenu.

25

**Exemple 9****Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé 7500-Polyacrylate de butyle 1000.**

- 30 Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 71 g d'isopropanol, 263 g d'eau, 3,41 g de 4,4'-azobis(4-cyanolvaleric acid) (ACP), 4,23 g de *O*-ethyl-*S*-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$ ) et 190,4 g d'une solution d'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé à 80% dans l'eau. La solution est mise en température à 70°C, et la réaction est maintenue
- 35 pendant 12 heures. Le solvant est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif. Une analyse RMN1H confirme que le monomère acrylate a été totalement polymérisé.

## 23

Le polymère issu de la première étape (160 g) est dissous dans 360 g d'eau, et sont ajoutés 140g d'éthanol, 20,31 g d'acrylate de butyle et 1,67 g d'AIBN. Le mélange ainsi obtenu est chauffé à 70°C pendant 12 heures. En fin de réaction, le copolymère dibloc est obtenu.

5

**Exemple 10****Synthèse d'un copolymère dibloc Polyacrylate de butyle 1000-Poly(acide acrylique-stat-acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé) 8000**

- 10 Dans un ballon bicol en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique et maintenu sous argon, on introduit 124,2 g d'éthanol, 13,54 g de *O*-ethyl-*S*-(1-methoxycarbonyl)ethylenyl) xanthate ( $\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ )S(C=S)OEt et 65 g d'acrylate de butyle. La solution est mise en température à 70°C, et 4,27 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) sont ajoutés au mélange réactionnel. La
- 15 réaction est maintenue pendant deux heures à cette température. Une analyse RMN1H confirme que le monomère acrylate a été totalement polymérisé. La masse molaire du polymère est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique.  $M_n=1800$  g/mol.

- 20 Au polymère issu de la première étape, maintenu à 70°C, sont ajoutés 2,13 g d'azobisisobutyronitrile. Ensuite, un mélange contenant 173,3 g d'acide acrylique, 404,7 g d'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé, 335 g d'eau et 335 g d'éthanol est additionné pendant 4 heures. Au bout de 2 heures d'introduction, 3,2 g d'AIBN sont introduits. A la fin des 4 heures d'introduction
- 25 de la solution de monomères, 3,2 g d'AIBN sont à nouveau introduits dans le réacteur. La réaction est ensuite maintenue à cette température pendant 2 heures supplémentaires.

Une analyse RMN 1H confirme que la composition du copolymère final correspond à celle attendue.

30



**Exemple 11 : Tests d'évaluation d'antifroissage**

5 Les formulations de lavage (L) d'une part et de rinçage (R) d'autre part, mises en œuvre pour réaliser le test d'évaluation d'antifroissage sont les suivantes :

<b>Formulation de lavage (L)</b>	
<b>Constituants</b>	<b>% en poids</b>
NaTPP	40
Silicate 2 SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O	5
Carbonate de sodium	5
Sulfate de sodium	8
CMC blanose 7MXF (HERCULES)	1
Perborate monohydraté	15
TAED granulé	5
Tensioactif anionique	6
Laurylbenzène sulfate (Nansa)	
Tensioactif non ionique Symperonic A3 (alcool éthoxylé 3 OE - ICI)	3
Tensioactif non ionique Symperonic A9 (alcool éthoxylé 9 OE ICI)	9
Enzymes (espérases, amylases, cellulase, protéase)	0,5
Parfums	1
Polysaccharide anionique (% en sec)	1,0
Copolyester sulfoné antisalissure REPEL O TEX PF 594 de Rhodia	0,5

<b>Formulation de rinçage (R)</b>	
<b>Constituants</b>	<b>% en poids</b>
Tensioactif cationique : Chlorure de ditallowdimethylammonium	25 %
Parfum	1 %
HCl pour obtenir un pH = 3	0,2 %
Polymère à tester	2%
Eau	71,8 %

Méthode d'évaluation

1. Préparation des tissus
  2. Traitement des tissus : dans un Tergotomètre par lavage à l'aide de la formulation de lavage (L) suivi d'un rinçage à l'aide de la formulation de rinçage (R) contenant le polymère à tester
  3. Froissage des tissus
  4. Evaluation du froissage par méthode optique
- 10 1. On découpe des éprouvettes de coton désapprêté (fourni sous la référence 2436W par Phoenix Colio Ltd.) de dimensions 10X10 cm.  
Les éprouvettes de coton sont d'abord repassées afin d'avoir toutes le même niveau de froissage avant lavage.
- 15 2. On réalise une opération de lavage dans un appareil de laboratoire Tergotomètre bien connu dans la profession des formulateurs de compositions détergentes. L'appareil simule les effets mécaniques et thermiques des machines à laver de type américain à pulsateur.  
Les éprouvettes lavées à l'aide de la formulation de lavage ci-dessus et rincées 2 fois à l'eau puis 1 fois à l'aide de la formulation rinçante (R), dans les
- 20 conditions suivantes :
- nombre d'éprouvettes par pot du Tergotomètre : 10
  - volume d'eau : 1 litre
  - eau de dureté française 30°TH obtenue par dilution appropriée d'eau minérale de marque Contrexéville®
  - 25 - concentration en formulation de lavage (L) : 5 g/l
  - température de lavage : 40°C
  - durée du lavage : 20 min
  - vitesse d'agitation du Tergotomètre : 100 tours/minute
  - 2 rinçages à l'eau froide (environ 30°TH)
  - 30 - 3<sup>ème</sup> rinçage : formulation de rinçage (R) à une concentration de 7g/litre dans de l'eau froide de dureté 30°TH
  - durée de chaque rinçage : 5 minutes
- 35 3. Les éprouvettes humides sont ensuite froissées à l'aide d'une presse cylindrique (5,5 cm de diamètre x 7 cm de longueur) ; la pression exercée est de 20 gxc<sup>m</sup>-<sup>2</sup> pendant 90 secondes.  
Elles sont ensuite mises à sécher horizontalement.

Cette méthode de froissage permet d'obtenir un froissage reproductible sur tous les tests.

4. Après 24 heures de séchage, on réalise une photographie numérique en couleur d'une aire des éprouvettes sèches, qui est ensuite transformée en 256 niveaux de gris (échelle de gris de 0 à 255).

On compte le nombre de pixels correspondant à chaque niveau de gris.

Pour chaque histogramme obtenu, on mesure l'écart type  $\sigma$  de la distribution du niveau de gris.

- 10 Si le froissage est important, la distribution du niveau de gris est large.  
 $\sigma_1$  correspond à l'écart type obtenu sur des éprouvettes ayant subies les étapes 1 à 4 ci-dessus, l'opération de rinçage à l'étape 2 de traitement étant toutefois constituée de trois rinçages à l'eau froide (au lieu de deux rinçages à l'eau froide suivis d'un rinçage à l'aide de la formulation de rinçage (R)).

- 15  $\sigma_2$  correspond à l'écart type obtenu avec la formulation de rinçage (R) renfermant le polymère à tester.

$\sigma_3$  correspond à l'écart type obtenu sur des éprouvettes de départ repassées (étape 1 de préparation des tissus), n'ayant pas subi les étapes 2 et 3 de traitement et de froissage des tissus.

- 20 La valeur de performance WR ("Wrinkle Recovery") est donnée par l'équation suivante

$$WR (\%) = [(\sigma_1 - \sigma_2) / \sigma_1] f \times 100$$

$f$  étant un facteur de normalisation, égal à  $1 / [(\sigma_1 - \sigma_3) / \sigma_1]$

- 25 Une valeur de :

- 0% correspond à bénéfice nul

- 100% correspond à une surface non-froissée (surface plate obtenue après repassage)

- 30 Les résultats obtenus sont les suivants :

Bloc A	Bloc B	(C) de l'exemple	% dans (R)	WR %
P(Abu) 2K	P(ADAME) 2K	1	2%	65
P(Abu) 4K	P(ADAME) 4K	2	2%	61
P(Abu) 4K	P(ADAME) 8K	3	2%	68
P(Abu) 4K	P(ADAME) 20K	4	2%	63
P(Abu) 1K	P(ADAME) 1K	5	2%	63
P(Abu) 1K	P(ADAME) 5K	6	2%	67
P(Abu) 2K	P(ADAME) 10K	7	2%	71
P(Abu) 1K	P(ADAMQuat) 3,7K	8	2%	62
P(Abu) 1K	P(ADAMQuat) 7,5K	9	2%	66
P(ABu) 1K	P(AAstatADAMEQuat) 8K	10	2%	57

### **Exemple 12 comparatif**

- 5 On répète les étapes 1 à 4 du test ci-dessus, la formulation de rinçage mise en œuvre pour la réalisation du troisième rinçage étant une formulation (R') semblable à (R) mais exempte de polymère à tester.  
La valeur de performance WR est de 30%.
- On peut constater que la présence d'un copolymère à blocs dans la formulation
- 10 de rinçage améliore considérablement les propriétés d'antifroissage de la formulation de rinçage.

### **Exemple 13**

- 15 Un test dit « consommateur » a été effectué sur une population de 30 personnes.  
Il s'agit d'un test visuel.  
La notation des tissus en coton se fait de 1 à 4, 1 correspondant au tissu le moins froissé et 4 au tissu le plus froissé.
- 20 Tissus T1.  
Des tissus en coton (échantillons de coton désapprêté, fourni sous la référence 2436W par Phoenix Colio Ltd., de dimensions 10X10 cm) sont introduits dans un lave-linge de marque Miele WT904 et soumis à une opération de lavage à 40°C, à l'aide d'une formulation de lavage commerciale, le liquide de rinçage mis en
- 25 œuvre correspondant à la formule de rinçage (R) comprenant 2% du copolymère cationique diblocs P(ABu) 1K – P(ADAMQuat) 7,5K de l'exemple 9.

Les tissus sont laissés sécher à l'air.

Tissus T2

- 5 On répète sur des mêmes tissus la même opération de lavage / rinçage / séchage, en mettant en œuvre une formulation de rinçage (R') semblable à la précédente, mais exempte de copolymère cationique diblocs.

Le pourcentage de personnes donnant une réponse préférentielle aux tissus T1 est de 88,9%.

Ceci confirme les résultats de l'exemple 11.

**REVENDEICATIONS**

- 1) Formulation d'antifroissage aqueuse ou hydroalcoolique comprenant au moins un agent tensioactif cationique (TAC), pour le traitement après lavage en milieu aqueux ou hydroalcoolique des articles en fibres textiles, ladite formulation étant caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un copolymère à architecture contrôlée (C) soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique, compatible avec l'agent tensioactif (TAC) au pH de ladite formulation et au pH d'utilisation de ladite formulation, et comprenant
- au moins un bloc polymère organique hydrophobe B, essentiellement non-ionique et
  - au moins un bloc polymère organique A ionique ou ionisable,
  - le rapport pondéral ensemble des blocs B / ensemble des blocs A allant de 0,01 à 1, de préférence de 0,1 à 1
- ledit copolymère à architecture contrôlée (C) étant présent au sein de la formulation selon une quantité permettant d'apporter auxdits articles des propriétés d'anti-froissage et/ou de facilité de repassage.
- 2) Formulation selon la revendication 1), caractérisée en ce que le copolymère (C) est un copolymère à blocs, un copolymère ramifié ou un copolymère en étoile.
- 3) Formulation selon la revendication 1) ou 2), caractérisée en ce que le copolymère (C) est un copolymère à blocs, comprenant deux ou trois blocs.
- 4) Formulation selon la revendication 3), caractérisée en ce que le copolymère (C) est un copolymère diblocs.
- 5) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce que les blocs A et B dérivent de monomères éthyléniquement insaturés.
- 6) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce que le bloc B dérive d'au moins un monomère non-ionique hydrophobe, et éventuellement d'au moins un monomère non-ionique hydrophile et/ou éventuellement d'au moins un monomère ionique, la quantité de monomère(s) éventuel(s) de préférence ne dépassant pas 10% molaire de l'ensemble des monomères.

7) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 6), caractérisée en ce que le bloc B présente une masse moléculaire moyenne de 500 à 100000, de préférence de 500 à 25000 g/mol.

5

8) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), caractérisée en ce que le polymère constituant du bloc A est choisi parmi

10 a) les polymères dérivés d'au moins un monomère hydrophile potentiellement cationique au pH de la formulation ou d'utilisation de la formulation et/ou d'au moins un monomère hydrophile cationique, et éventuellement d'au moins un monomère non-ionique ;

b) les polymères dérivés d'au moins un monomère hydrophile zwitterionique et éventuellement d'au moins un monomère non-ionique.

15

9) Formulation selon la revendication 8), caractérisée en ce que le bloc A contient en outre au moins une unité anionique ou potentiellement anionique dérivées d'au moins un monomère anionique ou potentiellement anionique.

20

10) Formulation selon la revendications 8) ou 9), caractérisée en ce que le bloc A présente une masse moléculaire moyenne de 500 à 100000, de préférence de 500 à 25000 g/mol.

25

11) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisée en ce que le bloc B hydrophobe est non-ionique et en ce que le bloc A ionique ou ionisable présente une charge globale nulle ou non-opposée à celle de l'agent tensioactif cationique (TAC) au pH de la formulation ou d'utilisation de la formulation.

30

12) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), caractérisée en ce que le copolymère (C) présente une masse moléculaire moyenne en nombre de 1000 à 200000, de préférence de 1000 à 50000 g/mol, plus particulièrement de 3000 à 30000.

35

13) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 12), caractérisée en ce que le copolymère (C) est un copolymère dibloc

- polyacrylate de butyle – polyacrylate de 2-diméthylaminoéthyle éventuellement quaternisé

- polyacrylate de butyle – poly(acide acrylique-stat-acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé).

14) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 13),  
5 caractérisée en ce que ledit agent tensioactif cationique (TAC) est aussi bien un agent tensioactif cationique, qu'un mélange d'agents tensioactifs cationiques, de même qu'un mélange d'au moins un agent tensioactif cationique et d'au moins un agent tensioactif non-ionique.

10 15) Formulation selon la revendication 14), caractérisée en ce que l'agent tensioactif cationique est éventuellement adoucissant.

16) Formulation selon la revendication 14) ou 15), caractérisée en ce que  
15 l'agent tensioactif non-ionique éventuel représente jusqu'à 70% du poids de l'agent tensioactif cationique (TAC).

17) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 16),  
caractérisée en ce que ledit agent tensioactif cationique (TAC) représente de 1 à  
20 60% du poids de la formulation.

18) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 17),  
caractérisée en ce que le rapport masse de copolymère à architecture contrôlée  
(C) / masse d'agent tensioactif (TAC) va de 0,0001 à 10, de préférence de 0,001  
à 2.

19) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 18),  
caractérisée en ce qu'elle est destinée au traitement après lavage du linge,  
notamment à base de coton, en particulier contenant au moins 35% de coton.

20 20) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 19),  
caractérisée en ce qu'elle présente un pH de 2,5 à 11.

21) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 20),  
caractérisée en ce qu'elle est destinée au rinçage après lavage des articles en  
35 fibres textiles.

22) Formulation de rinçage selon la revendication 21), caractérisée en ce  
qu'elle présente un extrait sec de 10 à 50%.



23) Formulation de rinçage selon la revendication 21) ou 22), caractérisée en ce qu'elle présente un pH de 2,5 à 11.

5        24) Formulation de rinçage selon l'une quelconque des revendications 21) à 23), caractérisée en ce que le rapport masse de copolymère à architecture contrôlée (C) / masse d'agent tensioactif (TAC) va de 0,0001 à 1, de préférence de 0,0001 à 0,5, tout préférentiellement de 0,0001 à 0,1.

10       25) Formulation selon l'une quelconque des revendications 1) à 20), caractérisée en ce qu'elle est destinée au repassage des articles en fibres textiles.

15       26) Formulation de repassage selon la revendication 25), caractérisée en ce qu'elle présente un extrait sec de 0,5 à 2%.

27) Formulation de repassage selon la revendication 25) ou 26), caractérisée en ce qu'elle présente un pH de 5 à 9.

20       28) Formulation de repassage selon l'une quelconque des revendications 25) à 27), caractérisée en ce que le rapport masse de copolymère à architecture contrôlée (C) / masse d'agent tensioactif (TAC) va de 0,0001 à 2.

25       29) Utilisation, dans une formulation aqueuse ou hydroalcoolique comprenant au moins un agent tensioactif cationique (TAC), destinée au traitement après lavage des articles en fibres textiles, d'au moins un copolymère à architecture contrôlée (C) soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique, compatible avec l'agent tensioactif (TAC) au pH de ladite formulation et au pH d'utilisation de ladite formulation, et comprenant

- 30       • au moins un bloc polymère organique hydrophobe B, essentiellement non-ionique et
- au moins un bloc polymère organique A ionique ou ionisable,
- le rapport pondéral ensemble des blocs B / ensemble des blocs A allant de 0,01 à 1, de préférence de 0,1 à 1,
- 35       comme agent permettant d'apporter auxdits articles des propriétés d'anti-froissage et/ou de facilité de repassage.

30) Utilisation selon la revendication 29), caractérisée en ce que ledit copolymère (C), ledit agent tensioactif (TAC) et ladite formulation de traitement sont tels que définis à l'une quelconque des revendications 2) à 13), 14) à 18). 19) à 28).

5

31) Procédé pour améliorer les propriétés d'antifroissage ou d'aide au repassage d'une formulation aqueuse ou hydroalcoolique comprenant au moins un agent tensioactif cationique (TAC), pour le traitement après lavage d'articles en fibres textiles, par addition à ladite formulation d'au moins un copolymère à architecture contrôlée (C) soluble ou dispersable en milieu aqueux ou hydroalcoolique, compatible avec l'agent tensioactif (TAC) au pH de ladite formulation et au pH d'utilisation de ladite formulation, et comprenant

- au moins un bloc polymère organique hydrophobe B, essentiellement non-ionique et
  - au moins un bloc polymère organique A ionique ou ionisable,
- le rapport pondéral ensemble des blocs B / ensemble des blocs A allant de 0,01 à 1, de préférence de 0,1 à 1, comme agent permettant d'apporter des propriétés d'anti-froissage et/ou de facilité de repassage auxdits articles traités.

20

32) Procédé selon la revendication 30), caractérisé en ce que ledit copolymère (C), ledit agent tensioactif (TAC) et ladite formulation de traitement sont tels que définis à l'une quelconque des revendications 2) à 13), 14) à 18). 19) à 28).

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03183

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C11D3/37 C11D1/62 C11D3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D D06M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 813 312 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1 March 2002 (2002-03-01) page 2, line 3 - line 10 claims; example 2 ---	1-32
A	EP 1 099 749 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 16 May 2001 (2001-05-16) paragraph '0050!; claims 1-3; examples 1-3,7,9,12,14 ---	1-32
A	DE 100 60 373 A (BASF AG) 6 June 2002 (2002-06-06) claims 1,15,18; examples 1-4 ---	1-32
A	EP 1 201 816 A (PROCTER & GAMBLE) 2 May 2002 (2002-05-02) paragraphs '0001!, '0009! claims 4-11; examples 1,4 ---	1-32
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&amp;* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">7 April 2004</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">20/04/2004</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Loiselet-Taisne, S</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/03183

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 99/55952 A (HUBESCH BRUNO ALBERT JEAN ;VERMOTE CHRISTIAN LEO MARIE (BE); ALTMA) 4 November 1999 (1999-11-04) page 10, line 6 -page 14, line 8; claims 1-3,6,10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-32

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03183

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2813312	A	01-03-2002	FR 2813312 A1	01-03-2002
			AU 8415101 A	13-03-2002
			BR 0113381 A	10-06-2003
			CA 2420351 A1	07-03-2002
			EP 1366083 A2	03-12-2003
			WO 0218451 A2	07-03-2002
			FR 2813313 A1	01-03-2002
			US 2004038851 A1	26-02-2004
			US 2002065208 A1	30-05-2002
EP 1099749	A	16-05-2001	US 6271192 B1	07-08-2001
			AU 6244700 A	17-05-2001
			CA 2325209 A1	10-05-2001
			EP 1099749 A2	16-05-2001
			JP 2001181980 A	03-07-2001
			SG 87898 A1	16-04-2002
			US 2001046952 A1	29-11-2001
DE 10060373	A	06-06-2002	DE 10060373 A1	06-06-2002
			AU 2960602 A	18-06-2002
			BR 0115945 A	17-02-2004
			CA 2430682 A1	13-06-2002
			WO 0246518 A2	13-06-2002
			EP 1343934 A2	17-09-2003
			US 2004025262 A1	12-02-2004
EP 1201816	A	02-05-2002	EP 1201816 A1	02-05-2002
			CA 2422431 A1	06-09-2002
			WO 02068751 A2	06-09-2002
			US 2002132748 A1	19-09-2002
WO 9955952	A	04-11-1999	AU 3866699 A	16-11-1999
			CA 2329663 A1	04-11-1999
			EP 1075561 A1	14-02-2001
			JP 2002513077 T	08-05-2002
			WO 9955952 A1	04-11-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No

PCT/FR 03/03183

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C11D3/37 C11D1/62 C11D3/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C11D D06M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 813 312 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1 mars 2002 (2002-03-01) page 2, ligne 3 - ligne 10 revendications; exemple 2 ---	1-32
A	EP 1 099 749 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 16 mai 2001 (2001-05-16) alinéa '0050!; revendications 1-3; exemples 1-3,7,9,12,14 ---	1-32
A	DE 100 60 373 A (BASF AG) 6 juin 2002 (2002-06-06) revendications 1,15,18; exemples 1-4 ---	1-32
A	EP 1 201 816 A (PROCTER & GAMBLE) 2 mai 2002 (2002-05-02) alinéas '0001!,'0009! revendications 4-11; exemples 1,4 --- -/--	1-32

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No

PCT/FR 03/03183

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 99/55952 A (HUBESCH BRUNO ALBERT JEAN ;VERMOTE CHRISTIAN LEO MARIE (BE); ALTMA) 4 novembre 1999 (1999-11-04) page 10, ligne 6 -page 14, ligne 8; revendications 1-3,6,10 -----</p>	1-32

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. de Internationale No

PCT/FR 03/03183

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2813312	A	01-03-2002	FR 2813312 A1	01-03-2002
			AU 8415101 A	13-03-2002
			BR 0113381 A	10-06-2003
			CA 2420351 A1	07-03-2002
			EP 1366083 A2	03-12-2003
			WO 0218451 A2	07-03-2002
			FR 2813313 A1	01-03-2002
			US 2004038851 A1	26-02-2004
			US 2002065208 A1	30-05-2002
EP 1099749	A	16-05-2001	US 6271192 B1	07-08-2001
			AU 6244700 A	17-05-2001
			CA 2325209 A1	10-05-2001
			EP 1099749 A2	16-05-2001
			JP 2001181980 A	03-07-2001
			SG 87898 A1	16-04-2002
			US 2001046952 A1	29-11-2001
DE 10060373	A	06-06-2002	DE 10060373 A1	06-06-2002
			AU 2960602 A	18-06-2002
			BR 0115945 A	17-02-2004
			CA 2430682 A1	13-06-2002
			WO 0246518 A2	13-06-2002
			EP 1343934 A2	17-09-2003
			US 2004025262 A1	12-02-2004
EP 1201816	A	02-05-2002	EP 1201816 A1	02-05-2002
			CA 2422431 A1	06-09-2002
			WO 02068751 A2	06-09-2002
			US 2002132748 A1	19-09-2002
WO 9955952	A	04-11-1999	AU 3866699 A	16-11-1999
			CA 2329663 A1	04-11-1999
			EP 1075561 A1	14-02-2001
			JP 2002513077 T	08-05-2002
			WO 9955952 A1	04-11-1999